

NEWS



Individuell dosiert –
Therapeutische Medika-
mentenüberwachung
mittels LC/MS/MS

Rund ums Brot –
Was steckt in
Kunststoff-Brot-
verpackungen?

Haar in der Suppe?
Mikrochip-Elektropho-
rese hilft

Saure Herausforderung!
TOC-Bestimmung in kon-
zentrierter Salzsäure

APPLIKATION

- Individuell dosiert** – Therapeutische Medikamentenüberwachung mittels LC/MS/MS »2
- Die Brotverpackung** – FTIR-Messung von Polymeren im Lebensmittelsegment »4
- Neue HPLC-FAAS-Kopplungstechnik** – Die Bestimmung von Aluminium und Aluminiumfluorid-Komplexen »6
- Alles im Blick** – Qualitätskontrolle von Kameraobjektiven UV-2600 und MPC-2600 »9
- Der organische Anteil in Gülle, Fermenterflüssigkeiten und Gärresten** – TOC-Suspensionsmethode »10
- PRODUKTE**
- Haar in der Suppe?** – Mikrochip-Elektrophorese »12
- Ist es Gold, was dort glänzt?** – EDX in der Archäometrie »14
- FÜR SIE GELESEN**
- Headspace-Analyse mit Kryofocus** – Schnelle GCMS-Analyse von VOCs in Wasser »16
- Saure Herausforderung** – TOC-Bestimmung in konzentrierter Salzsäure »18
- TELEGRAMM**
- Rotwein und Augenkrankheiten** »19
- KONGRESS**
- »Zeit für Lösungen«** – 6. Welt-Wasser-Forum in Marseille »20



Individuell dosiert

Therapeutische Medikamentenüberwachung mittels LC/MS/MS



Die Veränderung beginnt...

Unter therapeutischer Medikamentenüberwachung, umgangssprachlich häufig als „Therapeutisches Drug Monitoring“ oder kurz TDM bezeichnet, versteht man allgemein die Überwachung spezieller Medikamentenkonzentrationen im Blut zu festgelegten Zeitintervallen. TDM zielt darauf ab, eine relativ konstante Konzentration, die sogenannte Steady-State-Plasmakonzentration des entsprechenden Medikaments im Blutkreislauf zu erhalten. Viele Bereiche der Medizin nutzen die Methode im Klinikalltag, etwa um die optimale Dosierung von Medikamenten mit relativ geringer therapeutischer Breite zu erreichen.

In diesem Fall kann es sein, dass die therapeutisch wirksame und somit erforderliche Blutkonzentration sehr nahe bei den Konzentrationen liegt, die bereits toxisch sind oder zumindest unerwünschte Nebenwirkungen hervorrufen. Zugleich ist das Halten der therapeutisch wirksamen Konzentration (Eindosieren) bei bestimmten Medikamenten

nicht so leicht wie das Verabreichen einer Standarddosis. Jeder Mensch absorbiert, metabolisiert, verwertet und eliminiert Medikamente unterschiedlich – hier spielen Faktoren wie Alter, Geschlecht, genereller Gesundheitszustand, das Erbgut oder Interferenzen mit anderen Medikamenten eine Rolle.

Das Leben ändert sich – und mit ihm die Medikamentierung

Viele Medikamente, die überwacht werden, werden ein Leben

lang verabreicht. Da das Leben mit neuen Situationen viele Veränderungen bereithält, kann es sein, dass auch die verabreichte Medikamentendosis von Zeit zu Zeit angepasst werden muss. Die Auswirkungen von veränderten Lebensumständen und damit gegebenenfalls veränderter Pharmakokinetik des Medikaments können durch TDM kontrolliert und Medikamentendosen entsprechend angepasst werden.

Substanzen, die durch therapeutische Medikamentenüberwachung erfasst werden, sind zum Beispiel

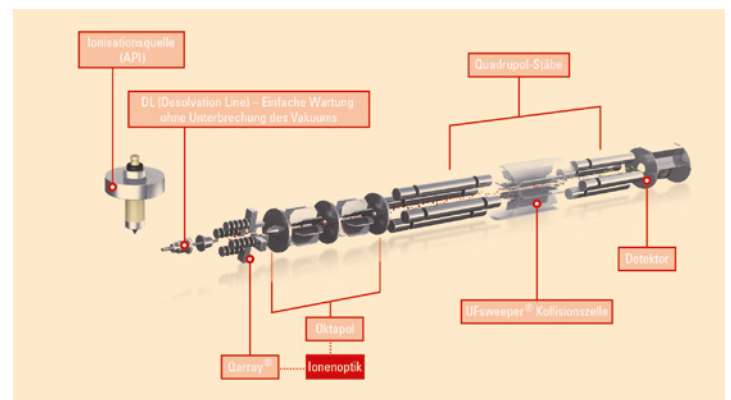


Abbildung 1: Das Schema des Triple Quadrupols

IMPRESSUM

Shimadzu NEWS, Kundenzeitschrift der Shimadzu Europa GmbH, Duisburg

Herausgeber:
Shimadzu Europa GmbH
Albert-Hahn-Str. 6-10 · 47269 Duisburg
Telefon: (02 03) 76 87-0
Telefax: (02 03) 76 66 25
shimadzu@shimadzu.eu
www.shimadzu.eu

Redaktion:
Uta Steeger · Telefon: (02 03) 76 87-410
Ralf Weber, Tobias Ohme

Gestaltung und Produktion:
m/e brand communication GmbH GWA
Düsseldorf

Auflage: Deutsch: 7.120 · Englisch: 22.070

© Copyright:
Shimadzu Europa GmbH, Duisburg,
Juli 2012. Nachdruck, auch auszugsweise,
nur mit Genehmigung der Redaktion gestattet.

Windows ist Warenzeichen der Microsoft Corporation. ©2012 Apple Inc. Alle Rechte vorbehalten. Apple, das Apple Logo, Mac, Mac OS und Macintosh sind Warenzeichen von Apple.

Analgetika, Antiarrhythmika, Antibiotika, Antidepressiva, Antiepileptika, Immunsuppressiva oder Zytostatika. Im Rahmen der therapeutischen Medikamentenüberwachung ist zu beachten, dass die zeitnahe Verfügbarkeit der Medikamentenspiegel gewährleistet ist. Hier spielen schnelle und zuverlässige analytische Methoden eine wichtige Rolle.

Gleichzeitig müssen die analytischen Methoden für den quantitativen Nachweis der verschiedenen zu überwachenden Medikamente ausreichend empfindlich und selektiv sein. Immunologische Methoden bieten hier eine schnelle und einfache Lösung, da hier häufig keine Trennung des Medikaments von der Matrix (Blut, Plasma, Serum etc.) vonnöten ist. Ein großer Nachteil immunologischer Verfahren ist allerdings die sehr hohe Anfälligkeit für Störsubstanzen, was unter Umständen zu falschen Ergebnissen führen kann, zum Beispiel durch Kreuzreaktivitäten von Metaboliten der eigentlichen Wirksubstanz. So werden hier oft die Konzentrationen von Wirksubstanz und aktiven Metaboliten als Summe angegeben.

Hochselektives Analyseverfahren: Multi Reaction Monitoring

Daher bietet der Einsatz von Flüssigchromatographie gekoppelt an Tandem-Massenspektrometrie (LC/MS/MS) eine sehr gute Alternative. Durch die hier zugrunde liegende Methodik des „Multi Reaction Monitoring“ (Selektieren der gewünschten Muttersubstanz durch den ersten Quadrupol (Q1), Fragmentieren dieser Substanz in der Kollisionszelle (Q2), Auslesen eines oder mehrerer spezifischer Fragmente mittels des dritten Quadrupols (Q3) [Abbildung 1: Schema Triple Quadrupole]) ist dieses Analyseverfahren anderen Methoden in puncto Selektivität hochgradig überlegen. Auch ohne aufwändige Probenvorbereitungsschritte können häufig viele Verbindungen mit der gleichen Methode analysiert werden.

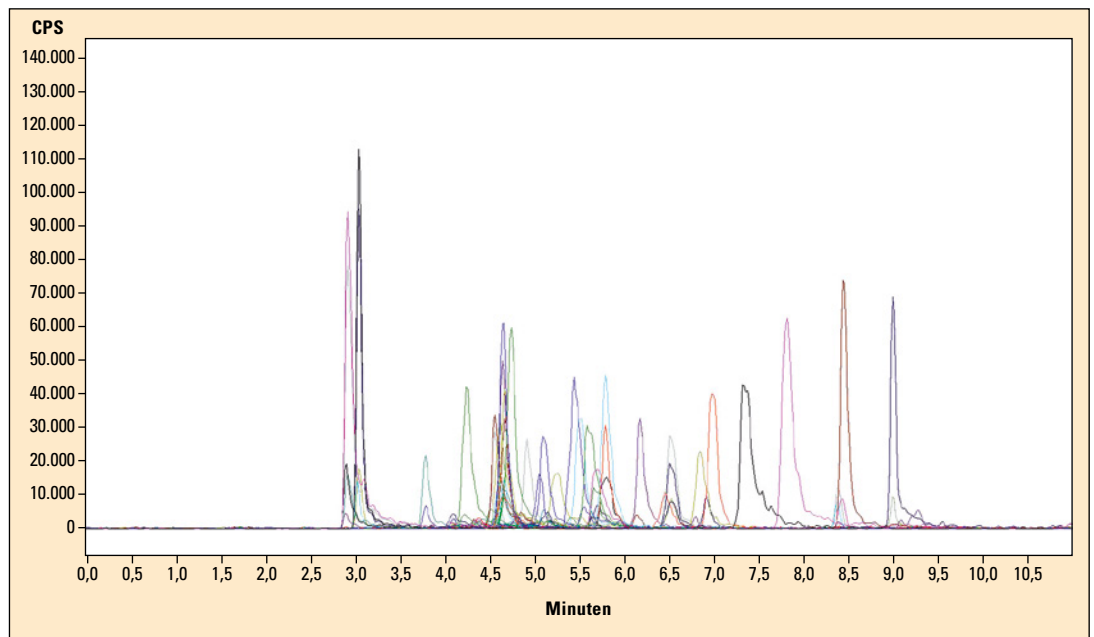


Abbildung 2: Beispielchromatogramm einer Analyse von 33 Benzodiazepinen bzw. deren Metaboliten unter Verwendung von 20 verschiedenen internen Standards

LC/MS/MS-Anwenderkits für die Routinediagnostik

Shimadzu bietet hier mit dem LCMS-8030 ein Triple Quadrupole Massenspektrometer (Abbildung 3), das den heutigen Anforderungen der therapeutischen Medikamentenüberwachung in allen Belangen gerecht wird. Da

der zuverlässige Analysenmethoden mittels LC/MS/MS für die Routinediagnostik aufsetzen.

Ein Kit beinhaltet normalerweise Kalibratoren sowie Kontrollen mit den zu analysierenden Substanzen, die notwendigen mobilen Phasen und Spüllösungen für die HPLC, eine analytische Säule

ähnlichen chemischen Eigenschaften. Sie werden den Proben üblicherweise zugesetzt, um mögliche Extraktionsverluste oder Einflüsse auszugleichen, die das Analyseergebnis verfälschen könnten.

Wenn's schnell gehen muss ...

Natürlich tragen Shimadzus LCMS-8030, sowie die Hersteller der analytischen Kitsysteme den Anforderungen an schnelle Analysenzeiten Rechnung. So ist es beispielsweise möglich 33 Benzodiazepine beziehungsweise deren Metaboliten samt 20 interner Standards (Abbildung 2: Beispielchromatogramm) in nur elf Minuten zu bestimmen oder aber die vier häufigsten Immunsuppressiva (Sirolimus, Tacrolimus, Everolimus und Cyclosporin A) in 4,5 Minuten – für ganz Eilige geht's sogar in 1,3 Minuten! Die schnelle quantitative Auswertung erfolgt dann mit der flexiblen wie anwenderfreundlichen Shimadzu-Software LabSolution.



Abbildung 3: Das LCMS-8030 ist eines der schnellsten Systeme auf dem Markt mit nur 15 msec Zeit für Polaritätswechsel, einer Scan-Geschwindigkeit von 15.000 u/sec und Dwellzeiten von minimum 1 msec

TDM heute zur klinischen Routine-Diagnostik gehört, bieten verschiedenste Hersteller komplette Anwender-Kits zur Analyse von zum Beispiel Immunsuppressiva, Neuroleptika, Antidepressiva, Benzodiazepine und so weiter an. Aufwändige Methodenentwicklung- und Validierungsarbeit entfällt bei Anwendung eines solchen Kits, daher können schnell auch relativ unerfahrene Anwen-

(je nach Kit auch noch eine Trap- oder SPE-Säule [Solid Phase Extraction]), sowie alle nötigen Lösungen zur Probenvorbereitung, die häufig aus einer wenig aufwändigen Proteinfällung besteht. Desweiteren wird den Proben in der Regel noch ein interner Standard zugefügt – das sind idealerweise deuterierte Standards der eigentlichen Analysesubstanz oder Analoge mit

Die Brotverpackung

FTIR-Messung von Polymeren im Lebensmittel-segment



Abbildung 1: Verpackungsmaterial zum Essen, Ansicht eines Verpackungschips aus Stärke

Zumeist fallen Schlüsselwörter wie erneuerbare Energien und nachwachsende Rohstoffe im Zusammenhang mit Treibstoffen. Nachwachsende Rohstoffe sind aber auch ein Thema bei den Verpackungsmaterialien. Statt Kunststoffchips aus Polyesteramid oder Polycaprolacton (die auf fossilen Rohstoffen basieren) lassen sich auch alternative Polymerchips aus nachwachsenden Rohstoffen verwenden, etwa aus pflanzlichem Ursprung. Die Zielpolymere sind zum Beispiel aus Stärke, Cellulose und Lignin [1].

Chips dieser Herkunft haben mehr Gemeinsamkeiten mit Brot und Backwaren als mit Kunststoffen. In mancher Lieferung findet man in den Paketen Beipackzettel, die darauf verweisen, dass die Verpackungschips essbar sind. Diese Verpackungschips bestehen aus Stärke, oder wie bei den „flupis®“ aus Papierschaum, der aus Altpapier und Stärke gefertigt wurde. Beide erwähnten Chipsorten lassen sich einfach entsorgen über Kompost oder Biotonne. Sie fallen unter Einfluss von Wasser sofort zusammen. Es ist ein ähnlicher Effekt,

den man beim Essen von Backoblaten oder Esspapier an den Bissstellen sehen kann. Es bildet sich ein Brei.

Verpackungschips oder Brot

Kann man diese Chips von Brot oder Backwaren unterscheiden? Zum Vergleich wurden ein Knäckebrot und eine Backoblate herangezogen.

Diese Applikation wurde mit der FTIR-Spektroskopie in Kombination mit der Einfachreflexionstechnik durchgeführt. Mit dieser Technik lassen sich die Materialien schnell und zerstörungsfrei untersuchen. Die eingesetzte Infrarotstrahlung dringt ca. 2 µm in die Probenoberfläche ein. Die Wechselwirkung der Strahlung mit dem Material gibt Aufschluss über die Zusammensetzung.

Die Brotmischung ist ein sehr komplexe Zusammensetzung für

die Infrarotspektroskopie, denn alle eingesetzten Materialien wie Mehl, Zucker, Hefe, Wasser und andere Komponenten haben jedes für sich ein stark ausgeprägtes Infrarotspektrum, überlagert man diese Spektren (Superposition), so wird die Zuordnung der einzelnen Signale schwierig. Stärke, Zellulose und Zucker haben verwandte Spektren, da sie alle Polysaccharide sind. Wasser ist ebenfalls ein Material, das ein sehr intensives Eigenspektrum aufweist. Zum Vergleich wurden demgemäß trockene Backwaren herangezogen, wie Knäckebrot und Backoblaten (Weizenmehl und Stärke), die mit wenig Wasser auskommen.

Korrelation zwischen Spektrum und Materialhärte

Wie in Abbildung 6 zu sehen, zeigen die Spektren der Füllmaterialien im Bereich um 1.540 cm⁻¹ mehr Ähnlichkeit zu dem Stärkespektrum als die beiden Backwa-

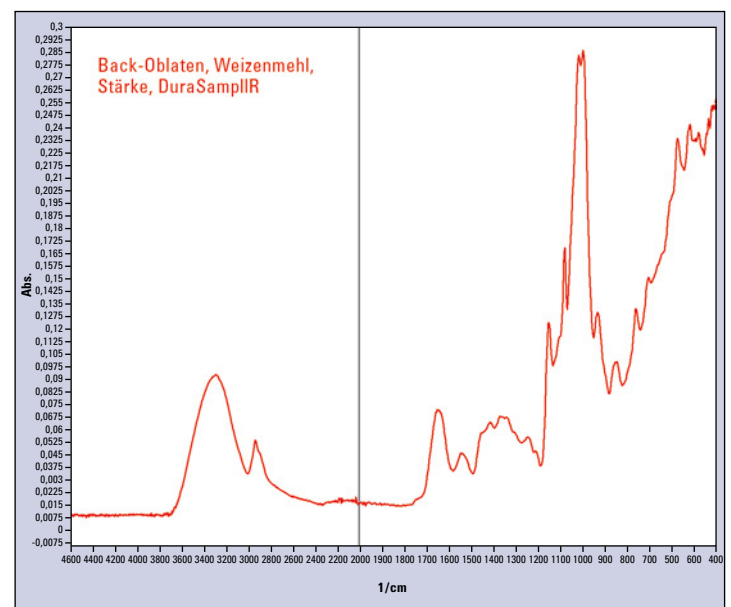


Abbildung 2: Infrarotspektrum von einer Backoblate, gemessen mit der Einfachreflexionseinheit

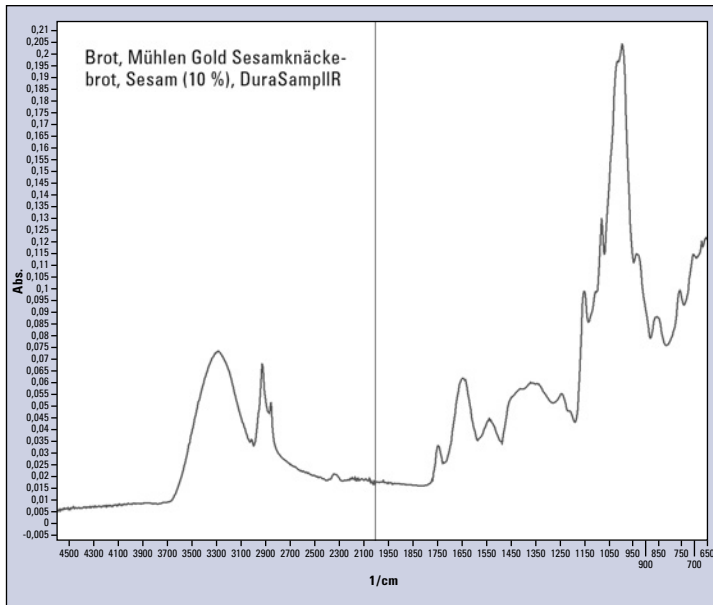


Abbildung 3: Infrarotspektrum eines Knäckebrot

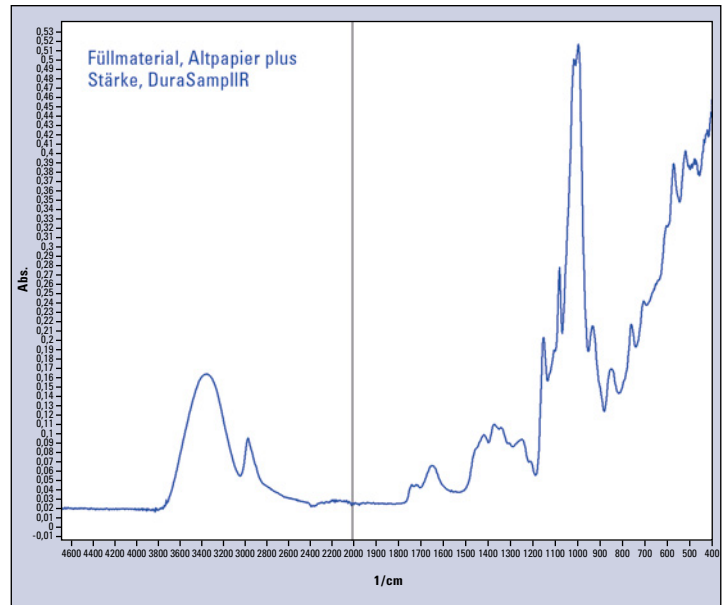


Abbildung 4: Infrarotspektrum von flupis®, Füllmaterial aus Altpapier plus Stärke

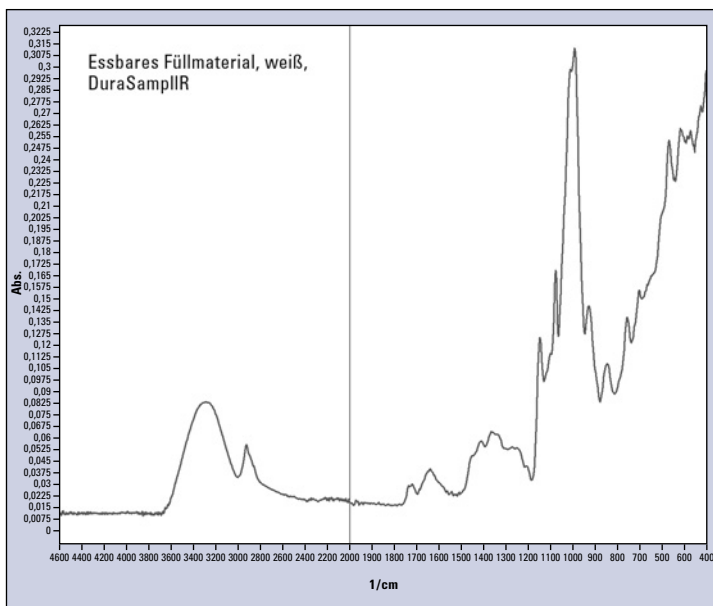
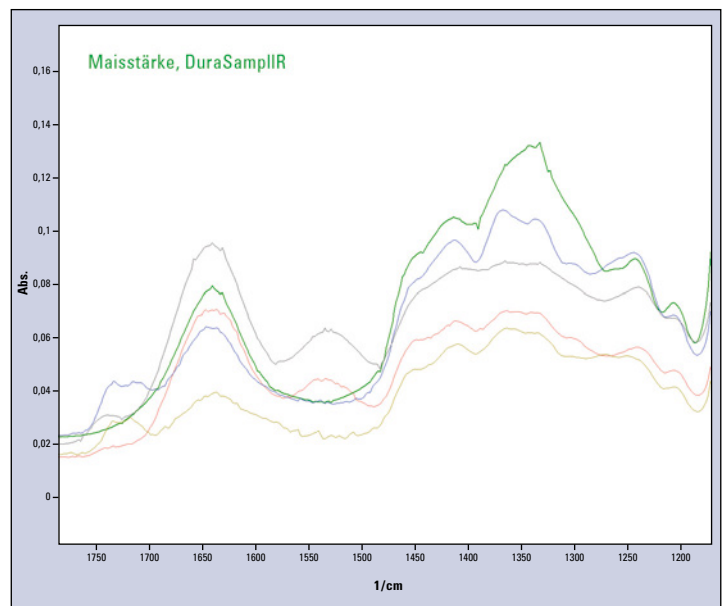


Abbildung 5: Infrarotspektrum von essbarem Füllmaterial (siehe Abbildung 1)

Abbildung 6: Zoom in den Bereich von 1.900 bis 1.150 cm^{-1} , eine weitere Substanz wurde zum Vergleich herangezogen, ein Maisstärkespektrum (grüne Linienfarbe)

ren. Desweiteren sind im Bereich der Carbonylbanden Unterschiede zu erkennen – bei 1750 cm^{-1} . In diesem Bereich kann man die Backwaren von den Füllmaterialien und von der Stärke unterscheiden.

Die Füllstoffe haben Zuschlagsstoffe, die intensive Signale bei 1734 und 1713 cm^{-1} zeigen. Die unterschiedlich hohen Signale der Spektren können zudem mit der Härte des Materials korreliert werden. Knäckebrot als auch die Backoblate sind im Vergleich zu

den Füllmaterialien sehr hart. Harte Materialien haben nicht so einen guten Kontakt zum Messfenster. Natürlich spiegeln sich die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Produkte in vielen Details im IR-Spektrum wieder und machen die eindeutige Zuordnung möglich.

Fazit

Mit der Infrarotspektroskopie lassen sich komplexe Materialien aus dem Umfeld direkt und zerstörungsfrei analysieren. Inner-

halb kürzester Zeit lassen sich essbare Füllmaterialien von herkömmlichen Backwaren oder Stärke (hier Maisstärke) infrarotspektroskopisch unterscheiden.

Wir schicken Ihnen weitere Informationen gerne zu. Bitte notieren Sie hierfür die entsprechende Kennziffer auf der Antwortkarte oder bestellen Sie über die News App bzw. News WebApp. **Info 403**

Literatur

- [1] Nachwachsende Biopolymere als Substitution für Massenkunststoffe; K. Wilhelm, K. Reitinger; Berichte aus Energie- und Umweltforschung 14/2006; Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie, Wien



Neue HPLC-FAAS-Kopplungstechnik für die Analyse von Aluminium und Aluminiumfluorid

Von Dr. Marcin Frankowski
Abteilung für Wasser und Bodenanalyse, Chemische Fakultät der Adam-Mickiewicz-Universität in Posen, Polen

Aluminium ist ein in der Erdkruste häufig (acht Gewichtsprozent) auftretendes Element, das sich durch starke amphotere Eigenschaften auszeichnet [1] und verschiedenste Verbindungskomplexe [2] bilden kann. Mobilität, Bioverfügbarkeit und toxische Wirkung von Aluminium auf tierische und pflanzliche Organismen hängen davon ab, in welcher Form es in der Umwelt auftritt. Die Toxizität von Aluminium ist in erster Linie verbunden mit dem Auftreten eines freien Al^{3+} -Ions, von Hydroxiden [einschließlich $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)^{+}_2$] und anorganischen Komplexen. Bei letzteren spielen Aluminiumfluorid-Komplexe eine wichtige Rolle [z.B. 3, 4]. Sie zeichnen sich durch hohe Stabilitätskonstanten aus (AlF_2^+ , Log K = 12.600; AlF_2^+ , Log K = 7.000).

Die Art der Aluminiumfluorid-Komplexe (AlF_2^+ , AlF_2^+ , AlF_3^0 , AlF_4^- , AlF_5^{2-} , AlF_6^{3-}) und ihr Auftreten ist vom pH-Wert und der Ligandenkonzentration in der Lösung abhängig [z.B. 5]. Es muss betont werden, dass die abschließliche Bestimmung der Aluminium-Gesamtkonzentration keinen vollständigen Aufschluss darüber gibt, in welche Prozesse das Element in der natürlichen Umgebung einbezogen ist. Ent-



Abbildung 1: HPLC-FAAS Analysesystem, das im Labor der Abteilung für Wasser und Bodenanalyse der Chemischen Fakultät der Adam-Mickiewicz-Universität in Posen (Polen) eingesetzt wird.

sprechend liefert eine solche Untersuchung auch keine Informationen über Verteilung, tatsächliche Toxizität, Bioverfügbarkeit oder Kumulationen in bestimmten Umgebungskomponenten.

Eines der bekanntesten und am häufigsten angewendeten Verfahren zur Speziationsanalyse stellt die Driscoll-Methode dar. Sie ermöglicht es, eine Fraktion von labilem, monomeren, anorganischem Aluminium zu isolieren, das ein Al^{3+} -Ion enthält und Verbindungen mit anorganischen Fluorid und Sulfat-Liganden eingeht [z.B. 6]. Allerdings erlaubt es diese Methode nicht, bestimmte Verbindungstypen von Aluminium – darunter auch Fluorid-Komplexe und Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)^{+}_2$ -Spezies direkt zu bestimmen.

HPLC-Methode zur Aluminiumfluorid-Analyse

Durch Einsatz der Flüssigkeits-Chromatographie ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten, bestimmte Formen von Aluminium zu trennen – sowohl Kationen als auch Anionen. Bertsh und Anderson [7] gehörten zu den ersten Wissenschaftlern, die eine Trennung von Aluminiumfluorid-Komplexen durch Ionen-Chromatographie anregen. Die AlF_2^{2+} - und Al^{3+} -Formen konnten getrennt werden. Die Methode wurde nicht zur Untersuchung von Umweltprouben eingesetzt. Auch Willet [8] erhielt keine gute Trennung von AlF_2^{2+} - und AlF_2^{+} -

Bedingungen der chromatographischen Trennung	
Elutionsmittel A	entionisiertes Wasser
Elutionsmittel B	1,5 M NH_4Cl pH \approx 3,0
Elutionsmittelfluss	2,0 ml \cdot min $^{-1}$
Injektionsvolumen	200 μ l
Reaktionsschleife	1,0 m
Säulentemperatur	20 $^{\circ}C$
Abtastrate	1 Hz (AD2-Detektor – AAS)
Arbeitsbedingungen des Spektrometers	
Wellenlänge	309,3 nm
Spaltbreite	0,7 nm
Lampenmodus	BGC-D2
Lampenstrom	Low(Peak) – 10 mA
Flammentyp	C_2H_2 / N_2O
Trägergas-Flussrate	11,0 l min $^{-1}$
Brenngas-Flussrate	6,2 l min $^{-1}$
Brenner Position	11 mm

Tabelle 1: Grundlegende Bedingungen der Chromatographie und Spektroskopie

Technik für die Bestimmung von Al-Komplexen

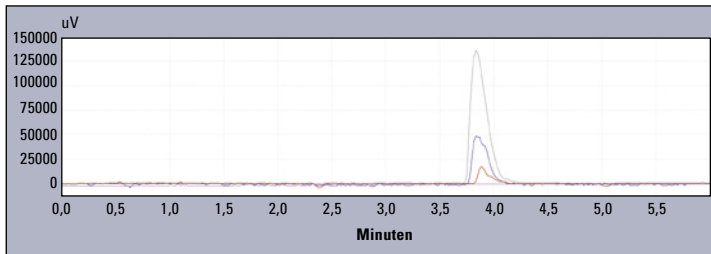


Abbildung 2: Übereinander projizierte Chromatogramme für Standardlösungen mit 10, 50 und 100 mg L⁻¹ Aluminium (Al in HNO₃, Merck)

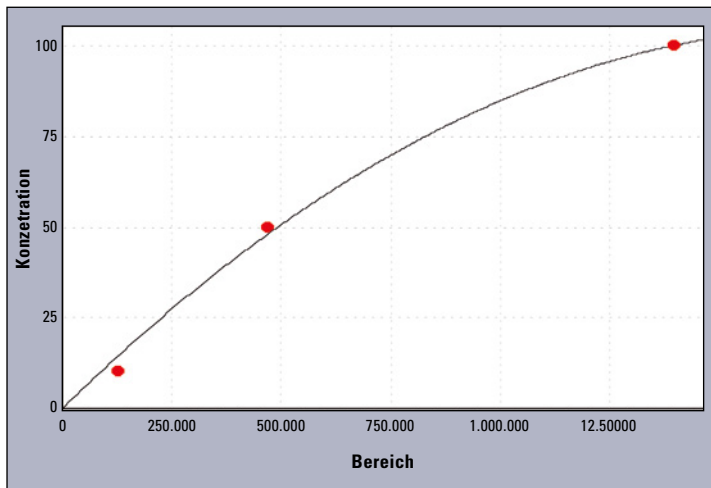


Abbildung 3: Eichkurve für die untersuchten Standardprobenlösungen: 10, 50, 100 mg L⁻¹ Aluminiumstandardlösung (Al in HNO₃, Merck)

Formen, trotz der schnellen Auftrennung. Motellier und Pitsch [9] erreichten keine saubere Auflösung der beiden ersten AlF_2^{2+} - und AlF_2^+ -Peaks. Bis hierher basierte die Forschung zur Spezifikation von AlF_x -Komplexen mit Hilfe der Ionen-Chromatographie auf isokratischer Elution.

Bormann und Seubert [10] setzten erstmals UV-Spektrophotometrie

und Atomspektrometrie ICP-AES für Al-Citratoxalat-Komplexe ein. Die gemessenen Signale wurden AlF_2^+ , AlF^{2+} und Al^{3+} zugeordnet. Bisher kam sowohl in Online als auch in Offline-Systemen eine Kombination von HPLC mit ICP (Massenspektrometrie und Atomemissionsspektrometrie (ICP-MS, ICP-AES)) zum Einsatz. Wissenschaftler setzen in Offline-Systemen auch die Atomabsorptions-

spektrometrie mit elektrothermischer Atomisierung ein.

Die ersten Online Systeme auf Basis von HPLC und FAAS Detektion wurden von Ziola-Frankowska et al. [11] sowie Frankowski et al. [12] entwickelt. Bei diesen Analysesystemen traten einige Probleme bei quantitativen Analysen auf. Vom Detektor kommende Signale wurden in drei Parallelversuchen für 30 sec gesammelt (90 sec, Softwarebeschränkung). Die Absorptionswerte wurden dann alle 0,5 sec manuell gezählt und als Textdatei gespeichert, die zur Bestimmung der Peakfläche an eine andere Software exportiert wurde. Dieses Verfahren ist sehr zeitaufwändig und erfordert zusätzliche Hilfsmittel.

Neues HPLC-FAAS-System

An ein Analysesystem werden bezüglich hoher Empfindlichkeit und möglichst universeller Einsetzbarkeit für Boden- und Wasseruntersuchungen bekanntlich sehr hohe Anforderungen gestellt. Ein neues System muss in der Lage sein, sowohl anorganische als auch organische Substanzen zu trennen und zu bestimmen. Gleichzeitig besteht Bedarf für weitest möglich automatisierte Systeme, die in nur einem Durchlauf mehrere Analyseverfahren einsetzen.

Eine Bestimmung von Ionenkomplexen in Wasser mit chromato-

graphischer Trenntechnik und Konzentrationsbestimmung der Komplexe durch Online-Atomabsorptionstechniken scheint ein vielversprechender Lösungsansatz zu sein. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens könnte möglicherweise ein erhöhter Probendurchsatz sein.

Das experimentelle System bestand aus dem Flüssigkeits-Chromatograph Shimadzu LC-10 und dem neuen Flammenatomspektrometer AA-7000 von Shimadzu. Das Shimadzu CBM-20A Kommunikationsmodul und die Lab-Solution-Software waren die Schlüsselkomponenten für die Kooperation beider Teilsysteme. Das erforderliche elektronische Interface wurde konfiguriert bei Shimadzu, Duisburg, Deutschland. Das chromatographische Trennverfahren sowie die Optimierung des gesamten HPLC-FAAS Systems wurden bereits beschrieben [11, 12] und werden in Tabelle 1 dargestellt. Das HPLC-FAAS System selbst ist in Abbildung 1 zu sehen.

Analytische Ergebnisse

Eine einzelne Analyse mithilfe des vorgestellten Systems dauert vier Minuten und erfordert keine Nachsäulenderivatisierung. Der Säulenausfluss wurde durch ein Kapillarrohr direkt zum Zerstäuber des AA-Spektrometers geleitet. ▶

Die Linearität des vorgestellten Systems ist in Abb. 3 dargestellt. Die ermittelten Koeffizienten betragen: $r^2 = 0,996$ and $r = 0,998$.

Chromatogramme von drei unterschiedlichen realen Proben zeigt Tabelle 2. Die Analyse wurde mit charakteristischen Lösungen

von Proben der Standardlösungen erzielt wurden [11, 12]. Eine vorgeschlagene Elutionssequenz zeigt Tabelle 3.

Durch Anwendung der LabSolution-Chromatographiesoftware für Atomabsorptionssignale war es unkompliziert, mit der FAAS-

Fazit

Die Anwendung eines HPLC-AAS-Systems ermöglicht eine schnelle und genaue Speziationsanalyse von Wasserverunreinigungen. Das System erlaubt die Durchführung quantitativer und qualitativer Untersuchungen un-

- Gradient von 2 ml min⁻¹ mit einem Injektionsvolumen von 200 µl
- Mobile Phase: entionisiertes Wasser und 1,5 M NH₄Cl-Lösung (beides auf pH ≈ 3 angesäuert).

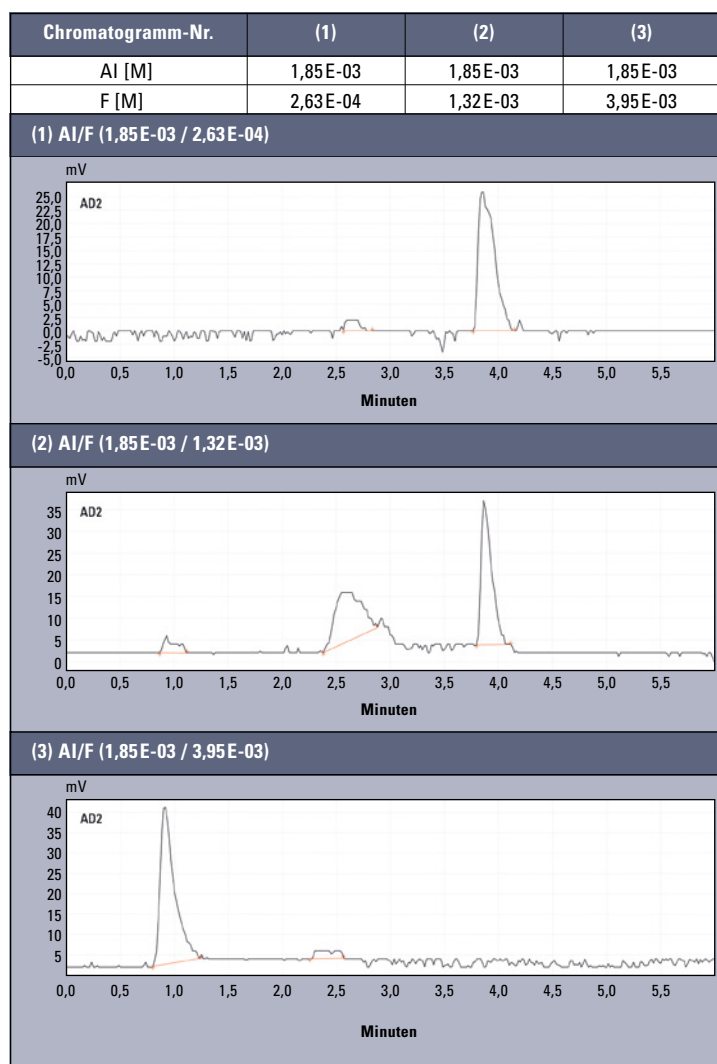


Tabelle 2: Konzentrationswerte von Al und F- für AlF_x(x=3)

durchgeführt, die variable Verhältnisse zwischen Aluminiumionen und Fluoridionen enthielten. So war es möglich, den Einfluss bestimmter Aluminium-Verbindungstypen zu beobachten.

Die ermittelten quantitativen Ergebnisse entsprechen den Referenzergebnissen, die im Rahmen der Analyse einer großen Anzahl

Technik eine quantitative Analyse durchzuführen. Diese Lösung reduzierte den Zeitaufwand sowohl für das Datenmanagement als auch für die Analyse, während die Fehlerfreiheit und Genauigkeit der Bestimmungen verbessert wurde. Tabelle 4 zeigt Ergebnisse von Probensignalen, die mit den in Tabelle 2 aufgeführten Proben ermittelt wurden.

1PA – 1. Signal (RT = 0,9)	2PA – 2. Signal (RT = 2,5)	3PA – 3. Signal (RT = 3,9)
AlF ₂ ⁺ und/oder AlF ₄ ⁻	AlF ₂ ⁺ und/oder AlF ₃ ^{0*}	Al ₃ ⁺

Tabelle 3: Vorgeschlagene Elutionssequenz für die Ionentypen: AlF₂⁺, AlF₂²⁺, AlF₃⁰, AlF₄⁻, Al₃⁺ * AlF₃⁰ – mögliche Elution mit +1 und -1 AlF Typen (abhängig vom Verhältnis Al:F)

Molares Verhältnis Al/F	1PA (RT = 0,9)	2PA (RT = 2,5)	3PA (RT = 3,9)
7,0 (1)	< LOD*	2,39	47,61
1,4 (2)	3,13	2,18	24,70
0,5 (3)	46,26	3,74	< LOD*

Tabelle 4: Ermittelte Konzentrationen von Aluminium und Aluminiumfluoridkomplexen *für eine 200 µl-Schleife

terschiedlicher Verbindungstypen von Aluminium. Der Einsatz des AA-7000 mit LabSolution-Software machte es möglich, die üblichen Schwierigkeiten bei der Integration von AAS-Signalen zu beseitigen. Die vorgestellte Methode kann Grundlage für die Untersuchung von Speziationen anderer Elemente sein, die sich in natürlichem Umfeld finden lassen.

Verwendete Ausrüstung

- AA-7000 Shimadzu Spektrometer mit Acetylen-N₂O-Brenner
- CBM-20A Kommunikationsmodul
- PC 55L elektronisches Interface
- LabSolution-Software
- Lösungsmittel-Übergabemodul LC-10 AD_{VP}
- Flussregelungsventil FCV-10 AL_{VP}
- Entgasungseinheit DGU-20A5
- Säulenofen CTO-10AS_{VP} mit Rheodyne 7725i Injektionsventil
- Ionenaustauscher-Säule – Dionex IonPac CS5A (Analysesäule, 250 mm, 4,0 mm i.D., Partikelgröße 9,0 µm)
- IonPac CG5A (Vorsäule, 50 mm, 4,0 mm i.D., Partikelgröße 9,0 µm)

Referenzen

- [01] A. Kabata-Pendias, H. Pendias, PWN Warsaw, 1999, pp. 192 (in Polish)
- [02] M. Busch, A. Seubert, Anal. Chim. Acta, 1999, 399, 223
- [03] S. Bi, X. Yang, F. Zhang, X. Wang, G. Zou, Fresenius J. Anal. Chem., 2001, 370, 984
- [04] C. T. Driscoll, K. M. Postek, The Environmental Chemistry of Aluminium, Chapter 9, 1996, pp. 364
- [05] A. Strunecká, O. Strunecký, J. Potočka, Physiol. Res., 2002, 51, 557
- [06] C. T. Driscoll, Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1984, 16, 267
- [07] P. M. Bertsch, M. A. Anderson, Anal. Chem., 1989, 61 (6), 535
- [08] I. R. Willet, Soil Sci. Am. J., 1989, 53, 1385
- [09] S. Motellier, H. Pitsch, J. Chromatogr. A., 1994, 660, 21
- [10] G. Borrmann, A. Seubert, Anal. Chim. Acta, 1996, 332, 233
- [11] A. Zio_a-Frankowska, M. Frankowski, J. Siepak, Talanta, 2009, 78, 623.
- [12] M. Frankowska, A. Ziola-Frankowska, J. Siepak, Talanta, 2010, 80, 2120.

Mit der Einführung der neuen Generation von LO-RAY-LIGHT® Gittern in den neuen Shimadzu UV-2600/UV-2700 UV-VIS-Spektrophotometern können viele Applikationsfelder aus dem Bereich der Optik abgedeckt werden. Neben den Einzelmaterialien, wie Linse und Glas, lassen sich Verbundmaterialien oder einfach beschichtete Systeme oder ganze Baugruppen analysieren – etwa ein Objektiv für eine Kamera. Die Objektive sind kleine optische Bänke, ausgerüstet mit verschiedenen Linsen und Gläsern mit Schutzschichten oder Oberflächenvergütungen. Die Qualität eines Objektivs wird durch seine Lichtstärke und durch geringe Abbildungsfehler bestimmt.

Die Lichtstärke lässt sich spektroskopisch ermitteln. In der Kombination des UV-2600 oder UV-2700 mit einem extra großen Probenraum MPC-2600 ist es möglich, komplette Objektive zerstörungsfrei zu analysieren. Dieser Probenraum ist mit einem V-Halter ausgerüstet, der für die stabile Lage der Objektive sorgt. Der Halter kann in allen drei Dimensionen positioniert werden, so dass die analytische Strahlung den Mittelpunkt der Objektivoptik trifft, durch die optische Bank hindurchstrahlt und das Analysengerät die einfallende Lichtstärke misst. In der Spektroskopie ist dies in den Transmissionsspektren erfasst. Diese Spektren geben nicht nur den Lichtdurchsatz in Prozent wieder, sondern zeigen auch wellenlängenabhängig den Durchlassbereich für das sichtbare und ultraviolette Licht.

Qualitätsbestimmung von Objektiven und Kamerazubehör

Aus dieser Gerätekombination heraus lässt sich eine Qualitätsbestimmung aufbauen, die die Produktionskontrolle einer Fertigungsserie zulässt. Zudem ist es auch möglich, die Spezifikationen zu kontrollieren, die das Objektiv charakterisieren. Schließlich ist das Ziel, eine hohe Objektivqualität zu fertigen. Es gibt einige Kriterien der Fotografie, die sich mit dieser

Alles im Blick

Qualitätskontrolle von Kameraobjektiven mittels UV-2600 und MPC-2600



Abbildung 1: Zwei Kameraobjektive von unterschiedlichen Herstellern, wobei ein Normalobjektiv und ein Makroobjektiv für die Darstellung ausgesucht wurden

Qualitätskontrolle abdecken lassen:

- der sichtbare Bereich eines Objektivs für die Abbildungsqualität der Farben oder Tiefe der Fotos
- Beschichtungsqualitäten auf den Gläsern und Linsen
- Rot- oder Blau-Empfindlichkeit.

Zudem kann ein UV-VIS Spektrophotometer eingesetzt werden, um Kamerazubehör zu qualifizieren, wie Polarisationsfilter oder UV-Filter.

Zwei Objektive im Test

In dem hier gezeigten Experiment werden zwei Objektive zweier

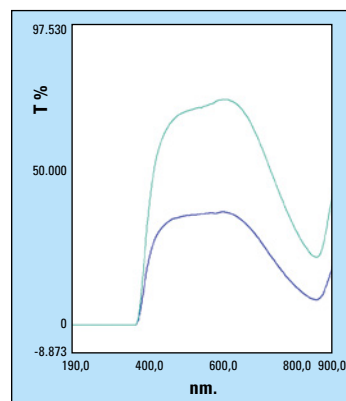


Abbildung 2: UV-VIS-Spektren von einem Zoomobjektiv in 25 mm (grün) und 300 mm (blau) Einstellung

Hersteller untersucht. Die Objektive sind für unterschiedliche Einsätze konzipiert und haben daher unterschiedliche Eigenschaften:

1. Festobjektiv, 50 mm F/1,2
2. Makroobjektiv, 28 - 300 mm F3,5 - 6,3 DG Macro (F ist die Brennweite, 1,2 oder 3,5 - 6,3 sind die Blendenzahlen)

Mit dem UV-2600 und dem MPC-2600 Probenraum wurden die Objektive vermessen. Hierzu wurde das Objektiv auf den V-Tisch des MPC-2600 gelegt und in die Messposition gefahren. Der Messaufbau simuliert den Lichteinfall zur Abbildung in der Kamera. Dementsprechend wurden die Objektive mit dem Lichteinfall von außen nach innen gemessen.

Der Detektor (Photomultiplier) befindet sich in einer Integrationskugel (Ulbrichtkugel) und gibt die Transmission wieder, also das Licht der Durchstrahlung des Körpers (Objektiv). Zu erwarten sind außerdem Absorptionen durch Vergütungsmaterialien, Effekte durch Reflexionen und die Wirkung von Antireflexionsschichten.

Diskussion der Spektren

Wenn die Brennweite erhöht wird, nimmt die Lichtdurchlässigkeit durch die Verkleinerung des Raumwinkels ab, wie es in Abbildung 2 zu erkennen ist. Die Spektren geben die Lichtdurchlässigkeit bei 28 mm mit 70,6 % und bei 300 mm mit 37 % Transmission wieder. Aufgrund der geringeren Lichtdurchlässigkeit folgt, dass für eine Aufnahme mit der Zoomeinstellung eine längere Belichtungszeit oder größerer Blende benötigt wird oder es wird mit Zusatzbeleuchtung gearbeitet, um mehr Lichtintensität für die Fotografie zu haben. Die Qualität der Objektive variiert je nach Funktion des Objektivs. Ein Objektiv mit fester

Brennweite kann mit wenigen Bauteilen (Linsen, Gläser) zu guten Lichtdurchlässigkeiten führen. In der Abbildung 3 sind zwei sehr unterschiedliche Beispiele ihrer Art wiedergegeben.

Die Lichtdurchlässigkeit der festen Brennweite resultiert in dem Wert von 86,7 %, während die variable Brennweite bis zu 70,6 % Durchlässigkeit gelangt. Postuliert man die einfache Physik der flachen Gläser, die 4 % der ursprünglichen Energie an jeder Oberfläche verlieren, so könnte man meinen, dass das feste Objektiv aus 4 Bauteilen aus der Glassparte besteht. Mit einer Hochrechnung würde man mit vier Glasbauteilen auf einen Verlust von ca. 15 % der Durchlässigkeit kommen. Dies entspricht ungefähr dem Wert von 86,7 %, der real gemessen wurde. Aber dies ist natürlich eine grobe Abschätzung für ein unbekanntes Objekt, in dem noch andere Aspekte wie filternde Oberflächenbeschichtungen, etc. eine Rolle spielen könnten.

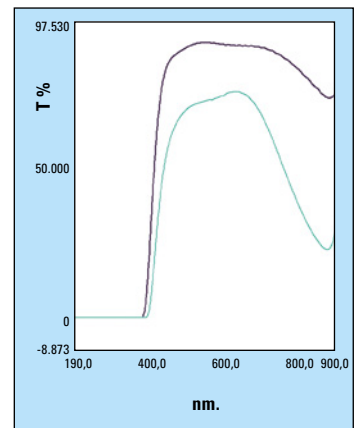


Abbildung 3: UV-VIS-Spektren und der Vergleich der Lichtdurchlässigkeit eines festen Zoom-Objektivs (schwarz) von 50 mm mit einem variablen Zoom-Objektiv (grün) in 25 mm Einstellung

Die beiden Objektive unterscheiden sich in ihrem Wellenlängenbereich, die feste Brennweite ist im sichtbaren Bereich mit viel Lichtdurchlässigkeit ausgerüstet. Dazu kommt ein Profilmaximum bei ca. 520 nm, dies entspricht dem Grünbereich. Im Vergleich dazu ist das Zoomobjektiv auf die Wellenlänge im Rotbereich (ca. 620 nm) optimiert.

Der organische Anteil in Gülle, Fermenterflüssigkeiten und Gärresten

TOC-Suspensionsmethode



Biogas ist eine Energiequelle der Zukunft und kann zur Stromerzeugung und Bereitstellung von Wärme eingesetzt werden – oder lässt sich als Biomethan in die Erdgasnetze einspeisen. Energiegewinnung aus erneuerbaren bzw. regenerativen Energien, zu denen auch Wasser, Wind, Sonne und andere Biomassen zählen, ersetzt fossile Brennstoffe.

Mit der Herstellung von Biogas aus verschiedenen Güllen, Mais-silage und deren Gemischen beschäftigen sich die Mitarbeiter des Instituts für Nichtklassische Chemie in Leipzig. Sie untersuchen beispielsweise Möglichkeiten zur Güllevorbehandlung und die Optimierung des Fermentationsprozesses und der Biogasausbeute. Gärreste können weiter verwertet werden, zum Beispiel

als Dünger in der Landwirtschaft. Auch in diesem Bereich wird geforscht, beispielsweise werden Methoden zur Ammoniakreduktion untersucht.



Abbildung 1: Versuchsaufbau zur Biogasherstellung im Labor

Reaktoren mit Volumen von 1 bis 100 Liter werden zu Produktionsversuchen genutzt. Hier wird die vorbereitete Gülle oder Gemische mit anderen Substraten

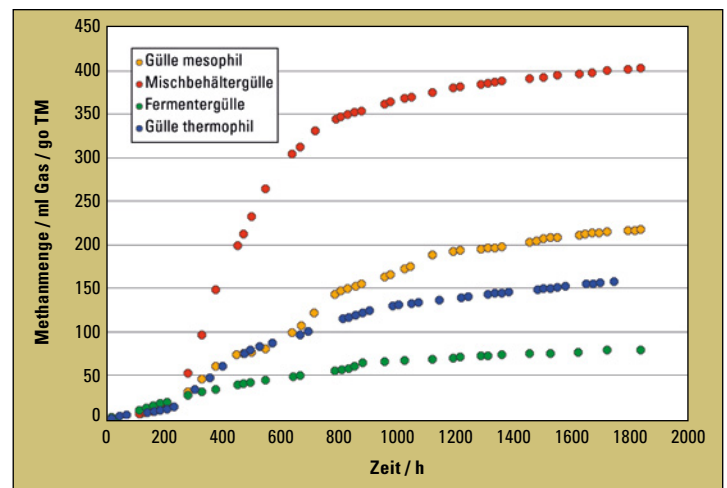


Abbildung 2: Bildung von Methan aus verschiedenen vorbehandelten Substratgemischen und bei thermophilem (50 °C) bzw. mesophilem (37 °C) Betrieb des Fermenters

zur Fermentation eingesetzt. Bei den Laborreaktoren werden bis zu 16 temperierte Rundkolben parallel angewendet (Abbildung 1). Das entstehende Biogas wird durch Rohrleitungen abgeleitet, das entstandene Volumen pneumatisch bestimmt und die Gaszusammensetzung analysiert.

Wie bestimmt man die Ausgangskonzentration?

Um den Wirkungsgrad des Reaktors und des Verfahrens zu bewerten, wird das Biogas verschiedenen Analysen zugeführt. Ein wichtiger Parameter ist die gaschromatographische Bestimmung des Methangehalts. Um die Biogausbeute verschiedener Substrate vergleichen zu können, wird das Biogasvolumen bzw. Methanvolumen auf die im Substrat enthaltene organische Trockenmasse (NI/kg oTM) bezogen (Abbildung 2). Dazu ist die

genaue Bestimmung der Ausgangskonzentration der organischen Substanz in der Gülle notwendig.

Für diese Bestimmung gibt es bewährte Methoden. Zunächst wird die Trockenmasse (TM) der Gülle bei 105 °C ermittelt. Die getrocknete Gülle wird anschließend in einem Muffelofen bei 550 °C bis zur Massekonstanz geglüht. Der Masseverlust beim Glühen entspricht der Annahme nach dem organischen Anteil der



Abbildung 3: Die Suspension wird dispergiert

Gülle. Der Quotient von Methangaskonzentration und organischem Anteil entspricht der Ausbeute der Biogasproduktion (Gärung); er ist ein Schlüsselkriterium, um verschiedene Biomasse zu vergären und die Effektivität von Fermentationsprozessen einzuschätzen.

TOC-Suspensionsmethode als alternatives Verfahren

Um lange Glühzeiten zur Bestimmung der oTM zu vermeiden, wurde eine alternative Methode gesucht, um die organische Substanz zu bestimmen. Hier bot sich die TOC-Suspensionsmethode an. Die getrocknete Probe wird in einen Erlenmeyerkolben eingewogen und mit Salzsäure versetzt. Dabei werden die anor-

ganischen Kohlenstoffverbindungen wie Carbonate und Hydrogencarbonate zu Kohlendioxid umgesetzt. Im nächsten Schritt zerkleinert und homogenisiert ein Dispergiergerät die Suspension (Abbildung 3). Bei diesem Vorgang wird zudem der größte Teil des entstandenen Kohlendioxids entfernt.

Die fertige Suspension wird nun in die Autosamplerials des TOC-L_{CPN} plus ASI-L System (Abbildung 4) überführt und automatisch analysiert. Dazu wird eine kleine Teilmenge auf den 720 °C heißen Platinkatalysator injiziert. Dabei werden die organischen Substanzen in Kohlendioxid umgesetzt und am NDIR-Detektor gemessen.

TOC-Methode ist automatisierbar

Der Vorteil der alternativen Methode liegt zum Beispiel in seiner Automatisierbarkeit. Auf diese Weise können viele Proben automatisch nacheinander abgearbeitet werden. Durch die Möglichkeit von Mehrfachinjektionen bietet die Methode zudem eine statistische Sicherheit. Im Muffelofen ergibt eine verbrannte Einwäge einen oTM-Wert. Die Suspensionen werden in der Regel mindestens vierfach analysiert,



Abbildung 4: TOC-L_{CPH} mit ASI-L

um einen Mittelwert zu bilden. Abbildung 5 zeigt die Peakgraphen so einer Mehrfachbestimmung.

Zudem erlaubt die TOC-Bestimmung nach katalytischer Verbrennungsoxidation, den gesamten gebundenen Stickstoff (TN_b) simultan mit zu erfassen. Denn neben dem Kohlendioxid aus organischen Substanzen entsteht

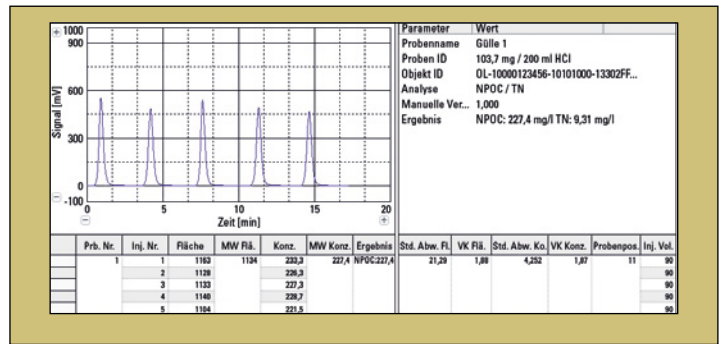


Abbildung 5: Mehrfachbestimmung einer Gülle-Suspension

Gülle (getrocknet und gemahlen)	NPOC [Gew. -%]	RSD [%]
Ansatz 1	44,1	0,8
Ansatz 1	44,2	1,9
Ansatz 2	44,2	1,6
Ansatz 2	42,5	1,4

Tabelle 1: Bestimmung des organischen Anteils in Gülle (Doppelbestimmung aus zwei unterschiedlichen Ansätzen mit jeweils fünf Einzelinjektionen)

Gülle (getrocknet und gemahlen)	TN _b [Gew. -%]	RSD [%]
Ansatz 1	1,84	1,5
Ansatz 1	1,80	0,9
Ansatz 2	1,76	2,2
Ansatz 2	1,68	1,4

Tabelle 2: Simultan zum organischen Anteil wurde der TN_b erfasst (Doppelbestimmung aus zwei unterschiedlichen Ansätzen mit jeweils fünf Einzelinjektionen)

NO aus stickstoffhaltigen Inhaltsstoffen. An dem in Reihe geschalteten Chemilumineszenzdetektor wird dem Messgas Ozon zugeführt, um das NO zu NO₂ umzusetzen. Die bei dieser Reaktion entstehenden Lichtquanten werden erfasst und dienen der Berechnung des TN_b. Stickstoffverbindungen spielen bei der Betrachtung von Gülle ebenso eine bedeutende Rolle.

Fazit

Die TOC-Suspensionsmethode bietet eine gute Alternative, den organischen Anteil in Gülleproben schnell, einfach und präzise zu analysieren. Durch die Möglichkeit den Stickstoffanteil mit zu erfassen, bekommen die Anwender zusätzliche nützliche Informationen zur Beurteilung der Gülleproben.

Weitere Informationen über das Institut finden Sie auf folgender Webseite: www.uni-leipzig.de/inc/

Haar in der Suppe?

Mikrochip-Elektrophorese

Die Produktion von Nahrungsmitteln, Medikamenten, Kosmetika, etc. stellt höchste hygienische Anforderungen an die Reinheit der produzierten Güter. Es gilt, Verunreinigungen aller Art auszuschließen. Sollte trotz aller Vorsichtsmaßnahmen dennoch einmal eine Kontamination auftauchen, ist es notwendig, schnell und zuverlässig die Quelle ausfindig zu machen und genau zu identifizieren. Nur so kann eine Standardvorgehensweise entwickelt werden, um zukünftig weitere Vorfälle zu verhindern.



Die PCR-Technik ermöglicht die schnelle Vervielfältigung doppelsträngiger DNA. Durch den Einsatz spezifischer Primer ist es möglich, DNA-Fragmente zu synthetisieren, die zum Beispiel für unterschiedliche Tierarten spezifisch sind. Die Analyse und Zuordnung dieser Fragmente erfolgt anhand ihrer Größe.

Konventionell wird im Anschluss an die PCR die Agarose-Gelelektrophorese verwendet, um die Größe der DNA-Fragmente zu bestimmen. Hierbei wird ein Spannungsfeld an das Agarose-Gel angelegt, wodurch die negativ geladene DNA durch die Agarose wandert. Diese bildet eine netzartige Matrix, in der die DNA-Fragmente proportional zu ihrer Größe aufgetrennt werden. Anschließend werden sie mit einem Fluoreszenzfarbstoff angefärbt (üblicherweise Ethidiumbromid [EtBr]) und mittels UV-Licht sichtbar gemacht.

Moderne, automatisierte Methode

Eine moderne Alternative zur klassischen Agarose-Gelelektrophorese ist das automatisierte Mikrochip-Elektrophorese-Gerät „MCE-202 MultiNA“ von Shimadzu (Abbildung 1).



Abbildung 1: Das automatisierte Mikrochip-Elektrophorese-Gerät „MCE 202 MultiNA“ von Shimadzu

Hierzu erfolgt die Größenbestimmung von DNA-Fragmenten sowie deren Quantifizierung mit einer Mikrochip-Technologie. Die wiederverwendbaren Quarz-Mikrochips (Abbildung 2) haben einen 23 mm langen Trennkanal, in dem die DNA-Fragmente in einem Polymer-Trennpuffer aufgetrennt werden.

Das Befüllen der Mikrochips mit Trennpuffer und Probe, die Elektrophorese, sowie das anschließende Spülen laufen vollautomatisiert ab. Insgesamt können bis zu vier Mikrochips in das Gerät installiert werden. Der verschachtelte Arbeitsablauf bei gleichzeitiger Verwendung mehrerer Mikrochips (Spülen, Beladen,

Üblicherweise werden Kontaminationen mit Hilfe mikroskopischer Untersuchungen festgestellt, die besonders bei Verunreinigungen durch Tierhaare eine große Erfahrung und spezielles Wissen der Mitarbeiter erfordern. Eine zuverlässige, schnelle Alternative ist die Identifizierung der Tierarten durch Polymerase-Ketten-Reaktion (PCR) und anschließender Analyse durch Mikrochip-Elektrophorese.

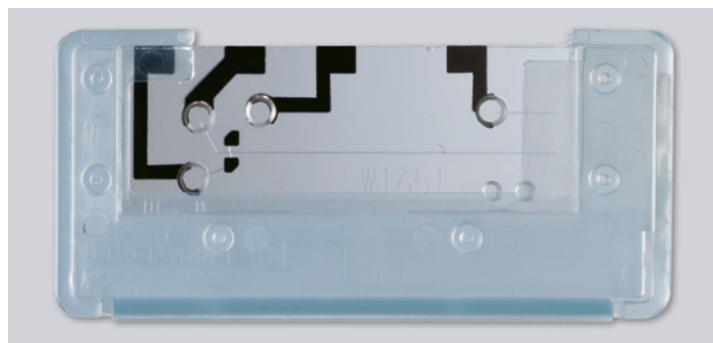


Abbildung 2: Wiederverwendbarer Mikrochip aus Quarz



Abbildung 3: Vier Reagenzien-Kits zur Größenbestimmung von DNA und ein Reagenzien-Kit für RNA-Analysen

Elektrophorese) ermöglicht eine Senkung der Analysedauer auf bis zu 75 Sekunden pro Probe.

Pro Lauf können bis zu 120 Proben in einem Analyseplan registriert werden. Als Probengefäße eignen sich neben 96-well-Platten auch 8- oder 12-Strip-Tubes oder Einzel tubes. Für jeden Mikrochip wird eine Größenkalibrierkurve mit einer beliebig auswählbaren DNA-Leiter aufgenommen, an Hand derer die Fragmentgrößen in den Proben akkurat bestimmt werden können.

Um produktionsbedingte geringe Varianzen zwischen den verschiedenen Mikrochips auszugleichen, wird jeder Analyse ein internes Markersystem (unterer und oberer Marker) automatisch von dem Gerät zu der zu analysierenden Probe hinzugefügt. Der untere und der obere Marker begrenzen dabei den Größenbereich, der analysiert werden kann. Der analysierbare Größenbereich wird neben dem internen Markersystem auch durch den verwendeten Trennpuffer bestimmt. Trennpuffer und interne Marker werden gemeinsam als Reagenzien-Kit vertrieben. Aktuell wird durch die Wahl eines der vier Reagen-

zien-Kits für doppelsträngige DNA der Größenbereich von 25 bp bis zu 12.000 bp und mit dem RNA-Kit bis 5 knt abgedeckt (Abbildung 3).

Die Vorteile der automatisierten Methode

Die automatisierte Mikrochip-Elektrophorese bietet gegenüber der klassischen Gelelektrophorese dabei zahlreiche Vorteile:

- Hohe Sensitivität – der verwendete Fluoreszenzfarbstoff und das optische Detektionssystem sind bis zu 10-mal empfindlicher als die klassische Ethidiumbromid-Färbung
- Schnelle Vollautomatisierung – durch Stafflung von insgesamt vier Mikrochips kann die Analysedauer auf 75 Sekunden pro Probe reduziert werden
- Hohe Reproduzierbarkeit u.a. auf Grund der geringen Anzahl manueller Schritte und der damit verbundenen Reduktion von Fehlerquellen
- Einfache Handhabung durch eine einfache und gut durchdachte Software
- Niedrige laufende Kosten durch vielfach wiederverwendbare Mikrochips.

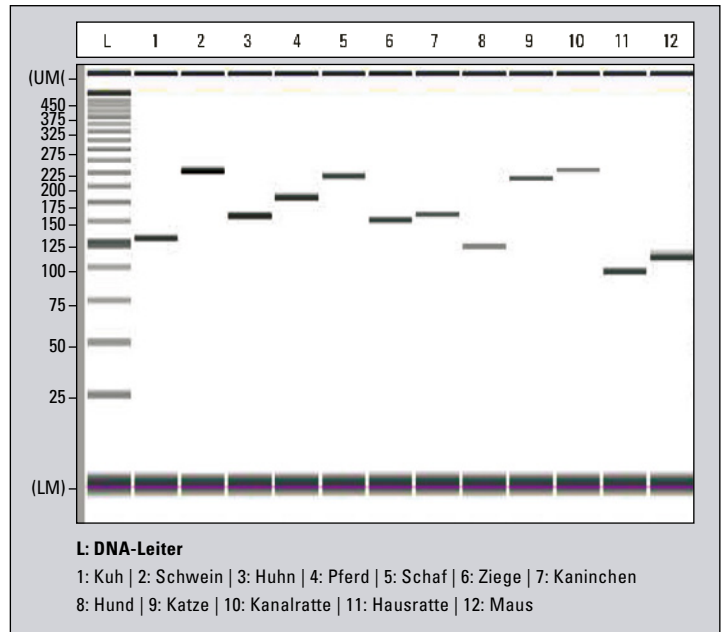


Abbildung 4: Identifizierung von spezifischen PCR-Produkten verschiedener Tierarten auf der MultiNA

Kombiniert man nun einen PCR-basierten Nachweis mit der anschließenden Detektion auf der MultiNA, hat man eine automatisierte, schnelle und zuverlässige Methode zum Nachweis der Kontamination durch Tierhaare. Auf diese Weise wurden Haare von sechs verschiedenen Nutztieren (Kuh, Schwein, Huhn, Pferd, Schafe und Ziege), drei Haustierarten (Hund, Katze und Kaninchen) sowie drei Nagetieren (Kanmaratte, Hausratte und Hausmaus) eindeutig identifiziert (Abbildung 4). Hierzu wurde die DNA der entsprechenden Tiere aus Tierhaaren extrahiert und zur PCR-Analyse eingesetzt. Für jede Spezies wurden spezifische Primersets verwendet, die PCR-Fragmente von spezifischer Größe für jedes Tier hervorriefen.

Im Anschluss an die PCR erfolgte die Größenbestimmung der PCR-Produkte mit Hilfe der

MultiNA. Dadurch ist es möglich, aufgetretene Kontaminationen nicht nur zu entdecken, sondern eindeutig zuzuordnen und so die Quelle (zum Beispiel Nutz- oder Haustier) schnell zu finden. Nur so lässt sich gewährleisten, dass die Quelle der Kontamination sicher ausgeschlossen werden kann und in Zukunft niemand mehr ein Haar in der Suppe, dem Schmerzmittel oder der Hautcreme findet.

Ist es Gold, was dort glä



Abbildung 1: Ausgrabungsstätte: „Kleinen Markt“, Geldern

Archäologische Fundstücke sind oft von großer historischer Bedeutung und nicht selten in einem empfindlichen Zustand. Nach jahrhundertelanger Lagerung im Boden müssen sie daher äußerst vorsichtig geborgen und gehandhabt werden, um den aktuellen Zustand so gut wie möglich für die Nachwelt zu erhalten. Selbst wenn es darum geht wissenschaftliche Fragestellungen zu beantworten, darf die Untersu-

chungsmethode das Fundstück nicht beschädigen.

Etwa 40 km nordwestlich von der Shimadzu Europazentrale in Duisburg wurden in der ehemaligen Kreisstadt Geldern während der Ausgrabung eines mittelalterlichen Stadtviertels am kleinen Markt mehrere Metallgegenstände aus einem Brunnen des 16. Jahrhundert geborgen (Abbildung 1). Besonders eine Art Metallklammer wirkte dabei auf-

grund des goldenen Glanzes (Abbildung 2) als besonders interessant. War sie tatsächlich aus Gold? Das sollte nun geklärt werden.

Zerstörungsfreie Analyse

Aufgabe war es, die Elementzusammensetzung des Fundstücks zu bestimmen, ohne es zu zerstören. Eine ideale Aufgabe für die energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie nach der

nzt? EDX in der Archäometrie

auch das EDX-720 von Shimadzu arbeitet. Sein 300 x 150 mm großer Probenraum bietet ausreichend Platz auch für größere Fundstücke.

Wie ist das Metall zusammengesetzt?

Es war Hauptinteresse zu untersuchen, wie das Metall zusammengesetzt war; daher waren weder Vakuumbedingungen nötig, noch war es nötig den Probenraum mit Helium zu spülen. Beides hätte besonders die Messergebnisse leichter Elemente positiv beeinflusst. Es wurden standardlose FP-Messungen (Fundamentalparameter) durchgeführt.

Das Messgerät bestimmt alle oberflächennahen Elemente im

Konzentrationsbereich von 100 % hinunter bis zu wenigen ppm. In Kerben und Ritzen des Fundstücks waren geringe Mengen verbliebenen Erdmaterials zu erkennen. Daher wurde der Messfleck zeitweise bis auf 1 mm reduziert, um unbeabsichtigte Messungen des Erdmaterials zu reduzieren. Es musste dennoch davon ausgegangen werden, dass sich diese Elemente auch im Ergebnis der Messung wiederfinden.

Das Geheimnis der goldenen Klammer

Da eine einzelne Messung innerhalb weniger Minuten bereits vollendet ist, wurden mehrere Messungen an verschiedenen Stellen des Fundstücks durchgeführt. Folgendes Spektrum

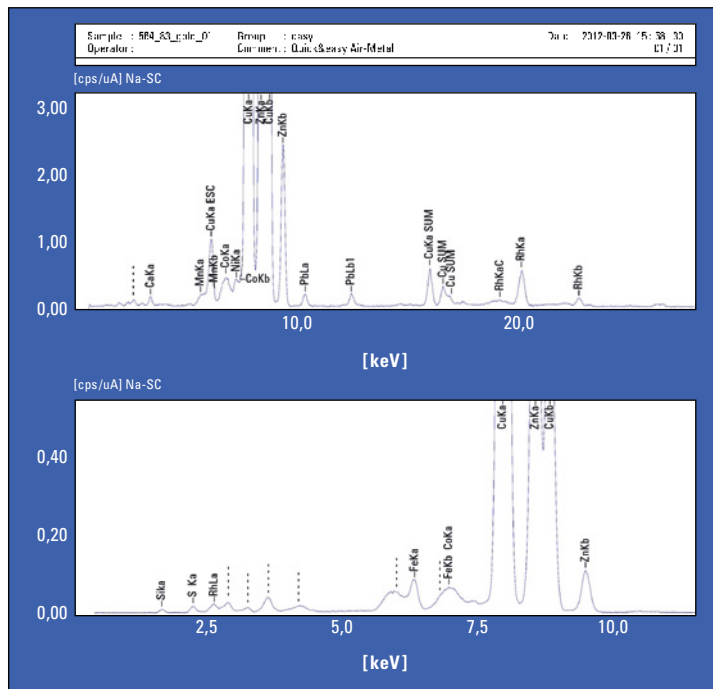


Abbildung 3: EDX-Messung des Ausgrabungsstücks. Die Messung erfolgte mit zwei unterschiedlichen Anregungsenergien. Im unteren Graph wurde bei niedrigerer Energie gemessen, um die Identifizierung leichterer Elemente zu erleichtern. Der obere Graph wurde bei höherer Anregungsenergie gemessen und zeigt vorrangig schwerere Elemente.



Abbildung 2: Fundstücke der Ausgrabungsstätte. Unten rechts ist das goldgelbe Fundstück zu sehen.

(Abbildung 3) zeigt eine dieser Messungen. Es sind Peaks bei Kupfer (Cu), Zink (Zn), Silizium (Si), Schwefel (S), Blei (Pb), Kalzium (Ca), Kobalt (Co), Mangan (Mn) und Nickel (Ni) zu erkennen.

Si, S und Ca können dem Erdmaterial zugeordnet werden. Es verbleiben hohe Anteile an Kupfer und Zink, die in dieser Höhe im Regelfall nicht in Erdmaterial auftreten.

Betrachtet man nur das Verhältnis von Kupfer zu Zink, erhält man ein experimentelles Verhältnis von 79,88 (Cu)/20,12 (Zn). Das goldgleiche Fundstück aus Geldern ist aus Messing.

Das EDX-720 kann somit zuverlässig die Elementzusammensetzung von archäologischen Funden zerstörungsfrei bestimmen.

Unser Dank gilt Herrn Patrick Jülich, Archaeologie.de, Ausgrabungsleiter am „Kleinen Markt“, Geldern.

Weitere Information zum Messgerät

EDX-720: EDX-Broschüre

Headspace-Analyse mit Kr

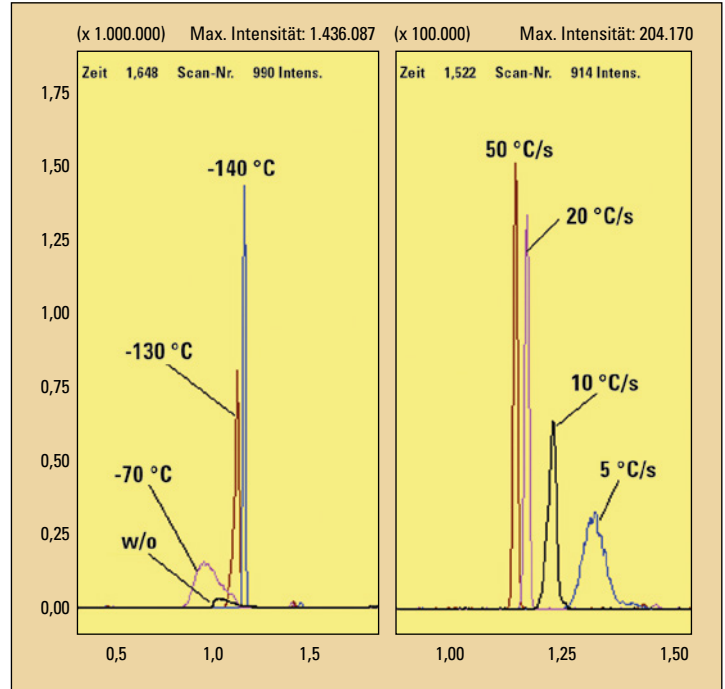


Abbildung 1: Links: m/z-Peak = 62 (Vinylchlorid) für unterschiedliche Kryofocus-Temperaturen (ohne Kryofocus, -70 °C, -130 °C und -140 °C); Rechts: m/z-Peak = 62 für unterschiedliche Heizraten des Kryofocus nach Refokussierung

**Hans-Ulrich Baier,
Panos Meletis und Stephan
Schröder, Shimadzu**

daher nicht auf der Säule refokussiert werden, und schnelle GC-Verfahren sind schwierig.

Eine Analyse flüchtiger organischer Substanzen in Trink- und Abwasser gemäß EPA624 wird üblicherweise mit der Headspace- oder der Purge- und Trap-Technik durchgeführt, bei der eine so genannte 624-Phase von 30 m, 0,25 mm und 1,4 µm eingesetzt wird. Die Analysezeit zu reduzieren (schnelle GC) und gleichzeitig die chromatographische Auflösung zu erhalten, wurde in verschiedenen Bereichen erfolgreich durch Einsatz geringer Säulendurchmesser erreicht. Allerdings beruhten die Ergebnisberichte hauptsächlich auf Flüssiginjektionstechniken.

Bei einer Headspace-Analyse ist der Proben transfer vom Insert auf die Säule relativ langsam, da zugunsten der Empfindlichkeit normalerweise kleine Splitverhältnisse gewählt werden. Die räumliche Verteilung der Analytmoleküle im Glasinsert kann

Daher wurde eine Kühlfalle (Kryofocus, ATASGL, Niederlande) um den Säulen anfang unmittelbar unter dem Injektor montiert. Sie kühlt den ersten Teil der Säule, was zu einer Refokussierung jener flüchtigen Substanzen führte, die während der

Passage durch den Injektorliner üblicherweise ein breites Band zeigen. Die Kühlung erfolgte durch Transport von flüssigem Stickstoff in die Falle.

Bei dem eingesetzten Gerät handelte es sich um ein Shimadzu

GCMS-QP2010 Ultra mit einem AOC-5000 Plus Headspace-Probengeber. Da die Säule vom direkt gekühlten Kryofocus umgeben ist, findet eine Refokussierung innerhalb der Säule statt. In dieser Studie betrug der Innendurchmesser der ausgewählten

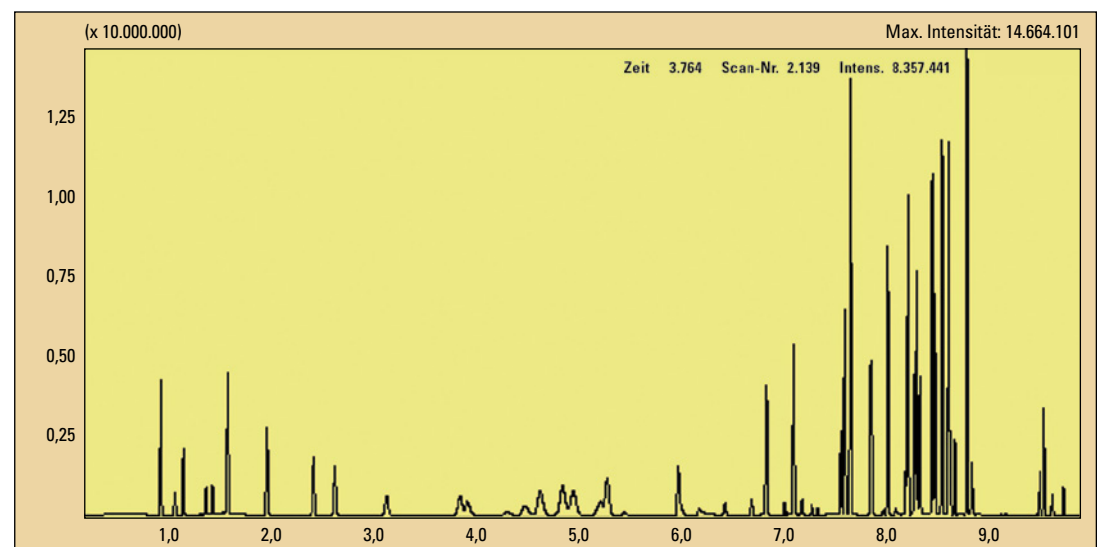


Abbildung 2: Full-Scan-Chromatogramm (TIC) von 60 flüchtigen Substanzen

yofocus

Schnelle GCMS-Analyse von VOCs in Wasser

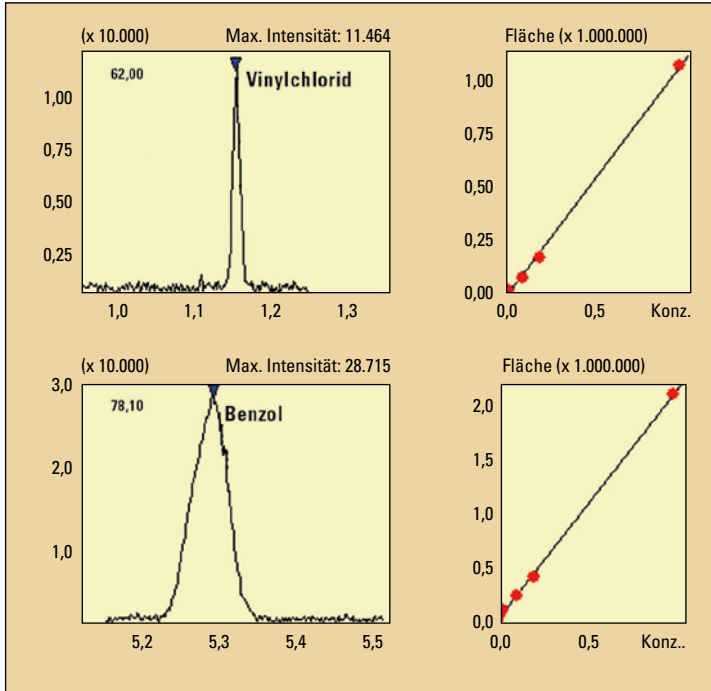


Abbildung 3: Eichkurven für Benzol und Vinylchlorid

Säule 0,18 mm bei einer Länge von 20 m und einer Schichtdicke von 1 µm. Das Splitverhältnis betrug 5:1, und die mittlere Lineargeschwindigkeit des Trägergases wurde auf 45 cm/s eingestellt. Der Temperaturverlauf des GC-Ofens begann bei 40 °C für 5 min und stieg dann mit 50 °C/min auf 120 °C, mit 30 °C/min auf 170 °C und mit 60 °C/min auf 220 °C. Das Injektionsvolumen umfasste 1 ml Headspace-Dampf aus 20 ml Flaschen gefüllt mit 5 ml Wassermatrix. Unterschiedliche Kryofocus-Temperaturen wurden eingestellt. Das Massenspektrometer wurde im Scan- und Einzelmassenregistrierungs-Modus (SIM) für eine hochempfindliche Analyse betrieben.

Scharfe Peaks bei 50 °C/s

Abbildung 1 (links) zeigt die Spur m/z 62 von Vinylchlorid bei verschiedenen Kryofocus-Temperaturen. Der größte Refokussierungseffekt, der im Detektor des Massenspektrometers durch Messung der Peakform am Säulen-

de gemessen wurde, konnte bei einer Kryofocus-Temperatur von -140 °C und einem nachfolgenden Aufheizen auf 250 °C mit einer Anstiegsrate von 50 °C/s beobachtet werden.

In Abbildung 1 (rechts) ist der Einfluss unterschiedlicher Heizraten für Vinylchlorid zu sehen. Wie ersichtlich ist, stellen 50 °C/s sicher, dass der Freigabeprozess schnell genug erfolgt, um scharfe Peaks zu erhalten. Die Peakbreite bei halbem Maximum (FWHM) beträgt 8 sec und 0,5 sec für Kryofocus-Temperaturen von 0 °C beziehungsweise -140 °C. Die Peakhöhe wird drastisch gesteigert, was zu einer beträchtlichen Verbesserung der Nachweisgrenze (LOD = Limit of Detection) führt. Ein vollständiges Chromatogramm ist in Abbildung 2 dargestellt, und die Substanzen sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Analyse in zehn Minuten

Die Analysenzeit für 60 flüchtige Substanzen betrug weniger als zehn Minuten. Die Kalibrierung

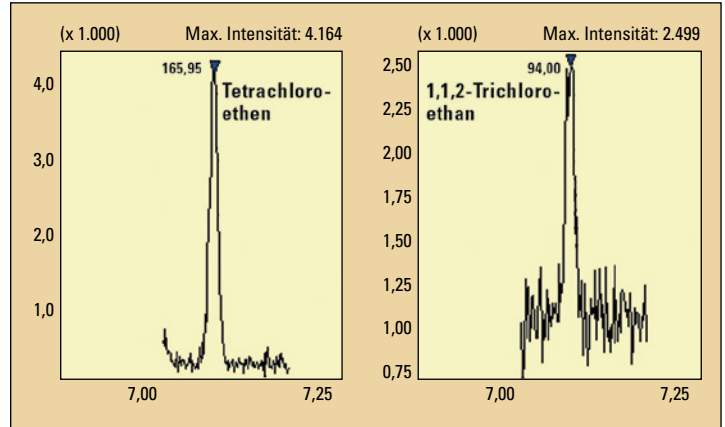


Abbildung 4: Tetrachloroethen- und 1,1,2-Trichloroethan-Peaks gemessen in einer Wasserprobe aus dem Rhein

ID#	Name	Ret. Time	30	Dibromochloromethane	7.260
1	Dichlorodifluoromethane	0.945	31	1,2-Dibromoethane	7.319
2	Chloromethane	1.077	32	Chlorobenzene	7.547
3	Vinyl chloride	1.156	33	Ethylbenzene	7.582
4	Bromomethane	1.375	34	1,1,1,2-Tetrachloroethane	7.586
5	Chloroethane	1.443	35	p-Xylene	7.639
6	Trichlorofluoromethane	1.587	36	m-Xylene	7.639
7	1,1-Dichloroethene	1.970	37	o-Xylene	7.835
8	Methylene chloride	2.432	38	Styrene	7.849
9	trans-1,2-Dichloroethene	2.645	39	Tribromomethane	7.957
10	1,1-Dichloroethane	3.163	40	Isopropylbenzene	8.002
11	2,2-Dichloropropane	3.890	41	Bromobenzene	8.177
12	cis-1,2-Dichloroethen	3.967	42	1,1,2,2-Tetrachloroethane	8.186
13	Bromochloromethane	4.346	43	1,2,3-Trichloropropane	8.216
14	Trichloromethane	4.521	44	n-Propylbenzene	8.200
15	1,1,1-Trichloroethane	4.683	45	2-Chlorotoluene	8.262
16	Tetrachloromethane	4.900	46	1,3,5-Trimethylbenzene	8.286
17	1,1-Dichloropropene	5.005	47	4-Chlorotoluene	8.319
18	Benzene	5.313	48	tert-Butylbenzene	8.438
19	1,2-Dichloroethan	5.475	49	1,2,4-Trimethylbenzene	8.466
20	Trichloroethene	6.000	50	sec-Butylbenzen	8.538
21	1,2-Dichloropropane	6.197	51	4-Isopropyltoluene	8.599
22	Dibromomethane	6.284	52	1,3-Dichlorobenzene	8.616
23	Bromodichloromethane	6.414	53	1,4-Dichlorobenzene	8.658
24	cis-1,3-Dichloropropene	6.675	54	n-Butylbenzene	8.780
25	Toluene	6.813	55	1,2-Dichlorobenzene	8.825
26	trans-1,3-Dichloropropene	6.992	56	1,2-Dibromo-3-chloropropane	9.159
27	Tetrachloroethene	7.084	57	1,2,4-Trichlorobenzene	9.489
28	1,1,2-Trichloroethane	7.084	58	1,1,2,3,4,4-Hexachloro-1,3-b	9.532
29	1,3-Dichloropropane	7.165	59	Naphthalene	9.612
30	Dibromochloromethane	7.260	60	1,2,3-trichlorobenzene	9.724

Tabelle 1: Liste der flüchtigen Substanzen und ihre Retentionszeiten in Minuten

erfolgte zwischen den Grenzen von 0,001 und 1 µg/l. Der Regressionskoeffizient R ergab für alle Substanzen Werte besser als 0,998 – ein Zeichen für die große Genauigkeit der Methode. Zwei Kurven sind in Abbildung 3 dargestellt.

Die Nachweisgrenze (LOD) für Benzol und Vinylchlorid wurde zu 0,005 µg/l beziehungsweise 0,001 µg/l bestimmt. In Abbil-

dung 4 sind die Einzelmassenspektren für Tetrachlorethen und 1,1,2-Trichlorethan einer realen Probe (Wasser des Rheins) wiedergegeben. Beide Konzentrationen wurden zu 0,02 µg/l ermittelt.

Saure Herausforderung

TOC-Bestimmung in konzentrierter Salzsäure

In der chemischen Industrie hat die Wareneingangskontrolle einen hohen Stellenwert. Die Verunreinigungen der Edukte sind oft auch die Verunreinigungen der Produkte. Neben der gezielten Analyse von bekannten Verbindungen helfen Summenparameter dabei, die Einsatzchemikalien hinsichtlich ihrer Verunreinigungen zu beurteilen. Der TOC (Total Organic Carbon) spielt hierbei eine besondere Rolle: Er beschreibt die Verunreinigung durch organische Verbindungen und gibt das Gesamtmaß des organischen Kohlenstoffs an. Der TOC kann daher nur zur Beurteilung von anorganischen Chemikalien eingesetzt werden.

trierter Salzsäure ist es, Schutzmechanismen zu entwickeln, um die Geräte und ihre Komponenten zu schonen sowie Schaden durch die Säuredämpfe abzuwenden. Hier bietet die TOC-L-Serie mehrere Gaswäscher, die auf unterschiedlichste Weise entstehendes Chlorgas in der Flusslinie des Systems bindet und somit eliminiert. Eine weitere Herausforderung bei dieser Applikation besteht darin, eine stabile und reproduzierbare Oxidation zu erzielen, sodass keine schwankenden oder stark auslaufenden Peaks (Tailing) aufgezeichnet werden. Darüber hinaus sollen die Messwerte über einen größeren Messzeitraum stabil bleiben.

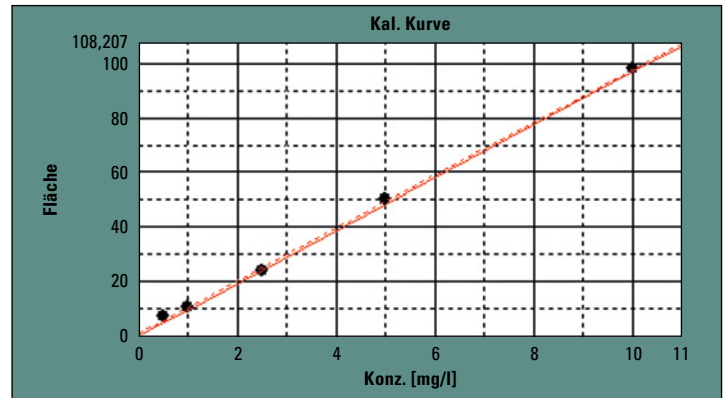


Abbildung 2: Kalibrierung der Methode im Bereich von 0,5 bis 10 ppm

gen Stammlösung. Die Injektionsmenge im vorliegenden Fall entsprach 150 µl.

anschließend mit einer Kaliumhydrogenphthalat-Lösung um 5 ppm TOC aufgestockt (Tab. 1).

Für den Fall, dass die TOC-Kontamination der Salzsäure den Messbereich der Kalibrierung überschreitet, wurde die Salzsäure durch die automatische Verdünnungsfunktion des Analysators in den Messbereich gebracht. Nach der Kalibrierung wurde der TOC-Gehalt der konzentrierten Salzsäure bestimmt. Um die Matrixeinflüsse zu untersuchen wurde die 18,5%ige Salzsäure

Um die Langzeitstabilität der Methode zu untersuchen, wurde die 37%ige Salzsäure erneut 1:2 mit Wasser verdünnt und 76-mal injiziert (150 µl). Die relative Standardabweichung über alle Messungen lag bei 3,4% (Abbildung 3).

Abbildung 4 zeigt den TOC-Verlauf der Salzsäure-Injektionen. Zwischen den einzelnen



Abbildung 1: Der TOC-L zur Bestimmung konzentrierter Salzsäure und der OCT-L Autosampler für die Automatisierung der Analyse

Auch geringe Nachweisgrenzen möglich

Zu einer der großen Gruppen der häufig eingesetzten anorganischen Chemikalien in der chemischen Industrie gehören die Säuren, insbesondere konzentrierte Salzsäure. Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehalts in konzentrierter Salzsäure stellt eine enorme Anforderung an die eingesetzten Analytoren dar. Shimadzu hat für die neue TOC-L-Serie eine Applikation entwickelt, die es ermöglicht, konzentrierte Salzsäure auf geringe TOC-Konzentrationen zu analysieren.

Normalerweise kann man die zu untersuchende Substanz in hohem Maße verdünnen, um die Matrixprobleme zu eliminieren, doch manchmal ist es notwendig, geringe Nachweisgrenzen (bezogen auf eine 37%ige Salzsäure) von 1 mg/l zu erreichen.

Der TOC-L_{CPH} von Shimadzu arbeitet nach der Methode der katalytischen Oxidationsverbrennung bei 680 °C. Die 37%ige Salzsäure wurde dabei manuell 1:2 mit Wasser verdünnt, sodass man eine 18,5%ige Salzsäure erhielt. Die Kalibrierung erfolgte im Bereich von 0,5 bis 10 ppm (Abbildung 2). Die automatische Verdünnungsfunktion des Analysengeräts erstellte diese Kalibrierung automatisch aus einer einzi-

Säure - Herausforderung an Material und Methode

Die große Herausforderung bei der TOC-Messung in konzen-

TOC Gehalt der 18,5%igen Salzsäure in mg/l		
Injektion	undotiert	dotiert mit 5 ppm TOC
1	4,901	10,46
2	4,858	10,24
3	4,91	10,39
4	4,716	10,64
5	4,728	10,28
6	4,739	10,35
7	4,966	10,34
8	4,71	10,36
9	4,662	10,42
10	4,733	10,33
11	4,659	10,11
12	4,625	10,27
13	4,552	10,06
Mittelwert	4,75	10,33
Standardabweichung	0,12	0,15
Standardabweichung in %	2,6	1,4

Tabelle 1: TOC-Messwerte der 18,5%igen Salzsäure in mg/l

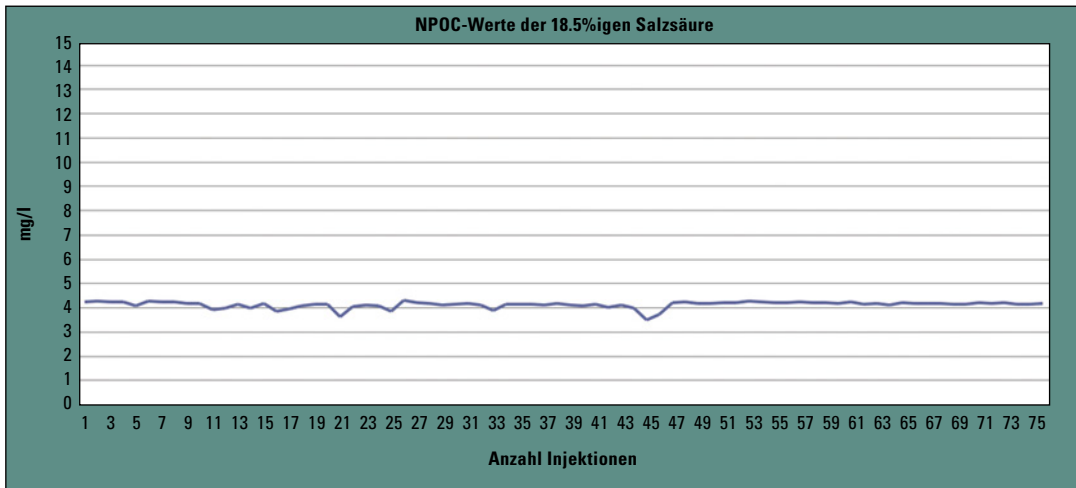


Abbildung 3: TOC-Verlauf bei 76 Salzsäure-Injektionen

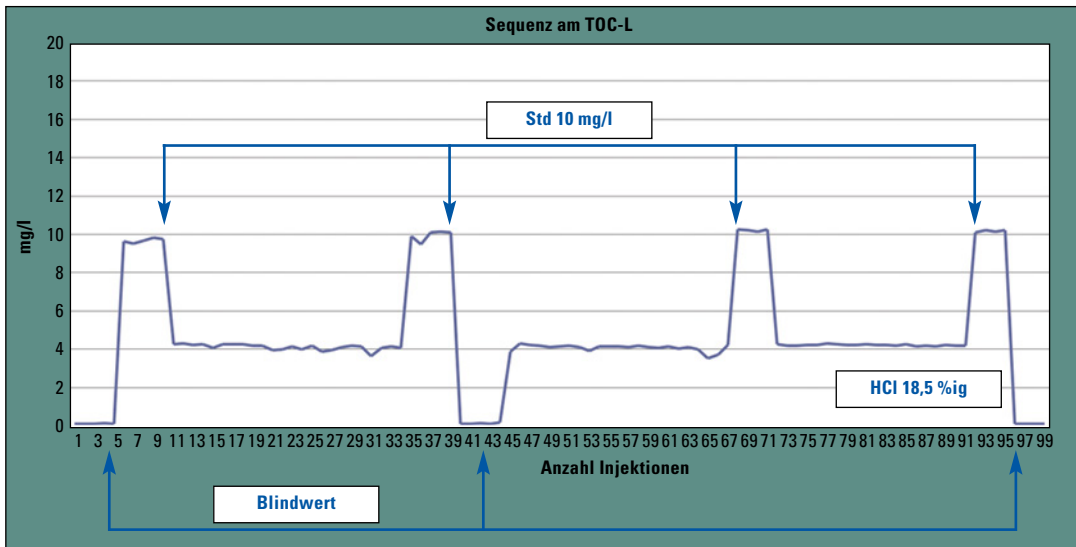


Abbildung 4: Sequenz einer Salzsäuremessung, Abwechselnd werden Salzsäureproben, Blindwerte und Standards (10 mg/l) gemessen

Messungen wurden abwechselnd Blindwerte und Standards (10 ppm) gemessen. Um diese Salzsäure-Analytik weitestgehend zu automatisieren, bietet die TOC-L-Serie mit dem OCT-L einen Autosampler, der ebenfalls komplett aus inertem Material besteht und die Analyse aus bis zu 16 individuellen Probenflaschen ermöglicht.

TOC-Analyse von konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure

Weitere Versuche zeigen, dass der Versuchsaufbau nicht nur geeignet ist, um konzentrierte Salzsäure zu analysieren, sondern auch andere Reinstchemikalien, wie konzentrierte Salpetersäure und verschiedene Salzlösungen. Ein weiterer Umbau des Systems ermöglicht zudem die TOC-Analyse von konzentrierter Schwefelsäure oder hochprozentigen Salzsolen. Hierbei wird ein zusätzliches Scrubber und ein spezielles Verbrennungsrohr mit einer speziellen Katalysator-Mischung verwendet.

TELEGRAMM

Rotwein und Augenkrankheiten

Live-Präsentationen auf der analytica 2012

Im neuen Live Lab der diesjährigen analytica Messe konnte das Fachpublikum erstmalig in komplett eingerichteten Laboren tägliche Live-Demonstrationen verfolgen.

Gleich in zwei Foren war Shimadzu vertreten: in „Lebensmittel- und Wasseranalytik“ mit der UHPLC „Nexera MP“ und in „Forensik & Klinische Diagnostik“ mit dem Mikrochip-Elektrophorese-System „MCE-

202 MultiNA.“ Sehr beliebt bei den Fachbesuchern war die beispielhaft gezeigte Analyse von Resveratrol in Rotwein per HPLC. Auch die PCR-Analyse erblich bedingter Augenkrankheiten auf dem Mikrochip-Elektrophorese-System stieß auf großes Interesse.

Begleitet wurden die Live-Vorführungen von interessanten Vorträgen und Kommentaren renommierter Referenten, wie dem Forensiker und Kriminalbiologen Dr. Mark Benecke.



Dr. Mark Benecke (Mitte) mit Shimadzus Produktspezialisten Vanessa Liedschulte und Dr. Klaus Bollig an der MultiNA im Live Lab



»Zeit für Lösungen«

6. Welt-Wasser-Forum in Marseille

Im März 2012 fand im französischen Marseille das 6. Welt-Wasser-Forum statt. Seit 1997 wird diese Veranstaltung alle drei Jahre an verschiedenen Orten rund um den Globus abgehalten. Das Welt-Wasser-Forum ist die weltweit bedeutendste Konferenz ihrer Art und stellt Know-how, Konzepte und Innovationen vor – mit dem Hauptanliegen, das Thema „Wasser“ ins politische Bewusstsein zu rücken. „Zeit für Lösungen!“ war das Leitmotiv 2012.

Etwa einer Milliarde Menschen fehlt der Zugang zu sauberem Trinkwasser, obwohl sich 193 UN-Staaten dazu verpflichtet haben, das „Recht auf Wasser“ zu garantieren und umzusetzen. Hygienisches Wasser sowie verlässliche Wasseraufreinigung und -versorgung sind Voraussetzungen für Gesundheit und die Verhinderung von Epidemien. Schätzungen zufolge, verunreinigen

mehr als 100.000 chemische Verbindungen Tag für Tag das Trinkwasser.

Während der einwöchigen Konferenz tauschten 25.000 Teilnehmer in über 250 Sitzungen Informationen, Lösungsvorschläge und Methoden aus. In einer Ausstellung wurden modernste Entwicklungen in der Wasseranalytik, in der Wasserüberwachung sowie in Ingenieurtechnik und Vertrieb gezeigt.



Abbildung 1: UV-VIS-Spektrophotometer UV-2600

Shimadzu hatte auf einem eigenen Stand die modernsten Lösungsansätze für die Wasseranalyse – spektroskopische und chromatographische Techniken sowie der Nachweis von Summenparametern (TOC – organischer Gesamtkohlenstoff). Vor allem spektroskopische Systeme wie das UV-1800 oder die neue Baureihe UV-2600/2700 (Abbildung 1) unterstützen den Nachweis und die Quantifizierung von Schwermetallen in Wasser.

Seine über 60-jährige Erfahrung bei der Entwicklung dieser Technologie hat Shimadzu zum Marktführer in der UV-VIS-NIR-Spektroskopie gemacht.

Darüber hinaus bietet Shimadzu eine kundenorientierte Lösung für die Wasseranalytik mit dem ICP-OES-Spektrometer ICPE-9000 (Abbildung 2), die als Download bereit steht:



Abbildung 2: ICP-OES-Spektrometer ICPE-9000 – die Lösung zur Wasseranalyse

www.solutionsforwater.org/solutions/interference-free-drinking-water-analysis-using-icp-oes

Wir schicken Ihnen weitere Informationen gerne zu. Bitte notieren Sie hierfür die entsprechende Kennziffer auf der Antwortkarte oder bestellen Sie über die News App bzw. News WebApp. **Info 404**

